

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-219319**
 (43)Date of publication of
 application : **06.08.2002**

(51)Int.Cl. **B01D 39/20**
C04B 35/195
C04B 38/00
C04B 38/06
F01N 3/02

(21)Application number : **2001-190404** (71) Applicant : **NGK INSULATORS LTD**
 (22)Date of filing : **22.06.2001** (72) Inventor : **NOGUCHI YASUSHI**
NISHI HIDEAKI
SUENOBU HIROYUKI

(30)Priority
 Priority number : **2000357305** Priority date : **24.11.2000** Priority country : **JP**

(54) POROUS HONEYCOMB FILTER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous honeycomb filter having high collection efficiency of fine particles (particulates) or the like, capable of preventing the increase in pressure loss caused by the clogging of pores, and capable of developing these characteristics especially coping with a recent diesel engine employing high pressure fuel injection, a common rail or the like, and a method for manufacturing the same.

SOLUTION: The porous honeycomb filter comprises a material containing cordierite controlled of its pore distribution as a main crystal phase. The pore distribution is set so that a pore volume with a pore size of <10 µm is 15% or less of the total pore volume and a pore volume with a pore size of 10-50 µm is 75% or more of the total pore volume and a pore volume with a pore size of >50 µm is 10% or less of the total pore volume.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is a porous honeycomb filter which consists of material which makes Caux Delight who controlled pore distribution a main crystal phase, Pore volume in which said pore distribution exceeds [15% or less of pore volume:whole pore volume with a pole diameter of less than 10 micrometers] a pole diameter of 50 micrometers not less than 75% of pore-volume:whole pore volume with a pole diameter of 10-50 micrometers: A porous honeycomb filter of whole pore volume which comes out and is characterized by a certain thing 10% or less.

[Claim 2] The porous honeycomb filter according to claim 1 whose porosity of a honeycomb filter is 50 to 75%.

[Claim 3] The porous honeycomb filter according to claim 2 whose porosity of a honeycomb filter is 65 to 75%.

[Claim 4] The porous honeycomb filter according to any one of claims 1 to 3 whose coefficient of thermal expansion at 40-800 ** of a honeycomb filter is below $1.0 \times 10^{-6}/**$.

[Claim 5] It is a manufacturing method of a porous honeycomb filter using a ceramics raw material which uses a cordierite-ized raw material as the main raw material, A manufacturing method of a porous honeycomb filter, wherein said cordierite-ized raw material considers it as particle size distribution which contains kaolin below by 0 - 10 mass % and in which powder-with a particle diameter of not less than 75 micrometers contains source ingredients of silica (SiO_2) other than kaolin and talc below by 1 mass %.

[Claim 6] A manufacturing method of the porous honeycomb filter according to claim 5 in which said cordierite-ized raw material contains said kaolin by 1 - 10 mass %.

[Claim 7] A manufacturing method of the porous honeycomb filter according to claim 5 or 6 whose source ingredients of silica (SiO_2) other than said kaolin and said talc are the things of quartz or fused silica which contain a kind at least.

[Claim 8] Said cordierite-ized raw material is a manufacturing method of the porous honeycomb filter of an aluminum oxide or aluminium hydroxide according to any one of claims 5 to 7 which contains a kind at least as a source ingredient of alumina (aluminum₂O₃).

[Claim 9] A manufacturing method of the porous honeycomb filter according to claim 8 which does 15-45 mass % content of aluminium hydroxide with a particle diameter of 1-10 micrometers as said source ingredient of alumina (aluminum₂O₃).

[Claim 10] A manufacturing method of the porous honeycomb filter according to claim 8 or 9 which does 0-20 mass % content of an aluminum oxide with a particle diameter of 4-8 micrometers as said source ingredient of alumina (aluminum₂O₃).

[Claim 11] A manufacturing method of the porous honeycomb filter according to any one of claims 5 to 10 in which said cordierite-ized raw material does 37-40 mass % content of talc as a source ingredient of magnesia (MgO).

[Claim 12] A manufacturing method of the porous honeycomb filter according to claim 11 whose particle diameter of said talc is 5-40 micrometers.

[Claim 13] A manufacturing method of the porous honeycomb filter according to any one of claims 5 to 12 in which this ceramics raw material carries out 1-4 weight-section content of the foamed resin to this cordierite-ized raw material 100 weight section.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to a porous honeycomb filter and a manufacturing method for the same. Collection efficiency, such as particles (particulate), is high in more detail, And increase of the pressure loss by blinding of fine pores can be prevented, and it is related with a porous honeycomb filter which can demonstrate these characteristics corresponding to the diesel power plant which adopted high-pressure-fuel injection in recent years, a common rail, etc. especially, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art] Two or more breakthroughs which carry out an opening to an exhaust gas inflow side edge and an exhaust gas discharge side edge in recent years as a device from which the particles in exhaust gas are removed, It has the structure which ***** (ed) alternately in respect of both ends, and the porous honeycomb filter which catches the particles in exhaust gas and from which it is made to pass, and the septum (it has two or more fine pores) between each breakthrough is removed compulsorily is used in the exhaust gas which flowed from the exhaust gas inflow side edge.

[0003] In this porous honeycomb filter, it is required that pore distribution should be controlled by a relation with the particle diameter of the particles in exhaust gas since performances, such as collection efficiency and pressure loss, differ by into how much the aperture of the fine pores formed in the septum between each breakthrough is made.

[0004] As a porous honeycomb filter, many things of the product made from cordierite which is excellent in heat resistance, or the product made from silicon carbide are used conventionally, About the porous honeycomb filter made from silicon carbide with easy control of a pole diameter, that in which the average value of a pole diameter is 1-15 micrometers, and pore distribution controlled the pole diameter in less than standard deviation (SD) 0.20 and the very

narrow range is indicated (JP,5-23512,A).

[0005]On the other hand, as a honeycomb filter made from cordierite which controlled the aperture of fine pores, While raising porosity by not making a cordierite-ized raw material contain kaolin and an aluminum oxide, The aluminium hydroxide (the powder whose particle diameter is 0.5-3 micrometers, and the powder whose particle diameter is 5-15 micrometers occupy 50 to 100% of the whole aluminium hydroxide) which controlled particle diameter by the specific range, In the Caux Delight-ized raw material which serves as fused silica (mean particle diameter is 30-100 micrometers) from talc. The honeycomb filter which was obtained by the manufacturing method using the raw material which added a predetermined organic blowing agent or combustible material and whose average pore size is 25-40 micrometers is indicated (JP,9-77573,A).

[0006]However, since a pole diameter was mainly controlled by this honeycomb filter with aluminium hydroxide, and an organic blowing agent or combustible material, even if the average pore size could be controlled, it was impossible to have considered it as the narrow range of a request of pore distribution. In order to coarse-grain-ize aluminium hydroxide, it also had the problem that a coefficient of thermal expansion increased.

[0007]On the other hand, each ingredient of talc, silica, alumina, and kaolin is used as the powder of specific particle diameter, . Were obtained by the manufacturing method using the raw material which added graphite as an ostomy agent in the Caux Delight-ized raw material mixed with specific content. Fine pores with a ** pole diameter of 2 micrometers or less are indicated for pore distribution, and, below as for all the 7 capacity [in fine pores] %, the honeycomb filter of all the below 10 capacity [in fine pores] %** is indicated for fine pores with a ** pole diameter of not less than 100 micrometers, respectively (the patent No. 2578176 gazette, the patent No. 2726616 gazette).

[0008]However, since it was not taken into consideration in particular about the point that the ease which controls a pole diameter by these honeycomb filters for every ingredient differs, the limit controlled the minimum or maximum of pore distribution, and it was impossible to have considered it as the narrow range of a request of pore distribution.

[0009]The point that the ease which controls a pole diameter for every ingredient of talc, silica, alumina, and kaolin differs is noted to these, About both the ingredients of talc and silica, below 3 mass % carries out powder with a particle diameter of not less than 150 micrometers from the whole raw material, And the honeycomb filter in which the fine pores with a pole diameter of 10-50 micrometers obtained by the manufacturing method using the Caux Delight-ized raw material which adjusted powder with a particle diameter of 45 micrometers or less to below 25 mass % occupy 52.0 in all the fine pores - 74.1 capacity % is proposed (JP,7-38930,B).

[0010]The honeycomb filter by Caux Delight attains that this honeycomb filter controls a pole

diameter in the narrow range of 10-50 micrometers for the first time.

While being able to improve collection efficiency compared with various Caux Delight honeycomb filters mentioned above, increase of pressure loss can be prevented by prevention of blinding.

A coefficient of thermal expansion can be made small by making the particle diameter of talc small.

[0011]However, the particles in exhaust gas in recent years by improvement (high-pressure-fuel injection, a common rail, etc. are adopted.) of a diesel power plant. The honeycomb filter in which particles controlled the pole diameter very highly with the reduction of the discharge since it was equalizing (most of the particle diameter of particles is abbreviated 1micrometer.), byway-izing and is demanded strongly.

[0012]On the other hand, in this honeycomb filter. From kaolin in the Caux Delight-ized raw material having been manufactured without meaning at all about participating in formation of fine pores of 10 micrometers or less deeply. Fine pores with a pole diameter of 10-50 micrometers cannot be formed at the high rate more than 75.0 capacity %, and such a request in recent years cannot be accepted.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention was made in view of the above-mentioned problem, and its collection efficiency, such as particles (particulate), is high, And increase of the pressure loss by blinding of fine pores can be prevented, and it aims at providing a porous honeycomb filter which can demonstrate these characteristics corresponding to the diesel power plant which adopted high-pressure-fuel injection in recent years, a common rail, etc. especially, and a manufacturing method for the same.

[0014]

[Means for Solving the Problem]By low-concentration-izing kaolin, he did the knowledge of being highly controllable in the range of a request of pore volume distribution, and completed this invention while controlling particle diameter of silica components of the Caux Delight-ized raw material, as a result of this invention person's inquiring wholeheartedly in order to solve an above-mentioned technical problem.

[0015]Namely, according to this invention, it is a porous honeycomb filter which consists of material which makes Caux Delight who controlled pore distribution a main crystal phase, Pore volume in which pore distribution exceeds [15% or less of pore volume:whole pore volume with a pole diameter of less than 10 micrometers] a pole diameter of 50 micrometers not less than 75% of pore-volume:whole pore volume with a pole diameter of 10-50 micrometers: A porous honeycomb filter being 10% or less of whole pore volume is provided.

[0016]In a honeycomb filter of this invention, it is preferred that porosity of a honeycomb filter is 50 to 75%, it is more preferred that it is 65 to 75%, and it is preferred that it is especially 68 to

75%. It is preferred that a coefficient of thermal expansion at 40-800 ** of a honeycomb filter is below $1.0 \times 10^{-6}/**$.

[0017]According to this invention, it is a manufacturing method of a porous honeycomb filter using a ceramics raw material which uses a cordierite-ized raw material as the main raw material, A cordierite-ized raw material contains kaolin below by 10 mass %, And a manufacturing method of a porous honeycomb filter making source ingredients of silica (SiO_2) other than kaolin and talc into particle size distribution which powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers contains below by 1 mass % is provided.

[0018]JP,9-77573,A can be made to contain kaolin at a rate of 1 - 10 mass % in a manufacturing method of a honeycomb filter of this invention unlike a manufacturing method of a statement.

[0019]Source ingredients of silica (SiO_2) other than kaolin and talc have a preferred thing of quartz or fused silica which contained a kind at least.

[0020]A cordierite-ized raw material has a preferred thing of an aluminum oxide or aluminium hydroxide which contained a kind at least as a source ingredient of alumina ($\text{aluminum}_2\text{O}_3$).

Under the present circumstances, it is preferred to do 15-45 mass % content of aluminium hydroxide with a particle diameter of 1-10 micrometers, or to do 0-20 mass % content of an aluminum oxide with a particle diameter of 4-8 micrometers as a source ingredient of alumina ($\text{aluminum}_2\text{O}_3$).

[0021]As for a cordierite-ized raw material, it is preferred as a source ingredient of magnesia (MgO) to do 37-40 mass % content of talc, and, as for particle diameter of talc, it is preferred in this case that it is 5-40 micrometers. It is also preferred to use what carried out 1-4 weight-section content of the foamed resin to cordierite-ized raw material 100 weight section as a ceramics raw material.

[0022]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, an embodiment of the invention is described concretely.

1. The porous honeycomb filter of porous honeycomb filter this invention is a porous honeycomb filter which makes Caux Delight who controlled pore distribution highly in the specific range a main crystal phase. Hereafter, it explains concretely.

[0023]Although the porous honeycomb filter of this invention uses cordierite as a main crystal, any, such as orientation, non-orientation, alpha crystalline substance, and beta crystalline substance, may be sufficient as cordierite.

[0024]Other crystal phases, such as mullite, zircon, aluminum titanate, clay bond silicon carbide, zirconia, a spinel, an indialite, Safi Lynn, corundum, and a titania, may be contained. These crystal phases may be independent one sort, or may contain two or more sorts

simultaneously.

[0025]The pore volume of the pore distribution in the porous honeycomb filter of this invention in which the pore volume whose pore volume with a pole diameter of less than 10 micrometers is 15% or less of whole pore volume and a pole diameter of 10-50 micrometers exceeds the pole diameter of 50 micrometers 75 to 100% of whole pore volume is 10% or less of whole pore volume.

[0026]If pore volume with a pole diameter of 10-50 micrometers turns into less than 75% of whole pore volume and pore volume with a pole diameter of less than 10 micrometers exceeds 15% of whole pore volume, When producing increase of pressure loss by blinding of fine pores and attaching a catalyst to a filter, increase of pressure loss will be produced by blinding of the fine pores by a catalyst. On the other hand, pore volume with a pole diameter of 10-50 micrometers turns into less than 75% of whole pore volume, and if the pore volume exceeding the pole diameter of 50 micrometers exceeds 10% of whole pore volume, particulate collection efficiency will fall.

[0027]Small-diameter-izing, since it is equalizing [a particulate], if pore volume with a pole diameter of 10-50 micrometers does not become efficient with not less than 75% of whole pore volume with improvement of a diesel power plant in recent years in particular, It becomes difficult to raise particulate collection efficiency corresponding to improvement of such a diesel power plant.

[0028]As for the honeycomb filter of this invention, it is preferred that the point of the reduction of pressure loss and improvement in collection efficiency to porosity is 50 to 75%, it is more preferred that porosity is 65 to 75%, and it is preferred that porosity is especially 68 to 75%. It is preferred from the point of improvement in the thermal shock resistance at the time of elevated-temperature use that the coefficient of thermal expansion at 40-800 ** is below $1.0 \times 10^{-6}/**$.

[0029]Although the honeycomb filter of this invention has the structure which usually ***** (ed) alternately two or more breakthroughs which carry out an opening to an exhaust gas inflow side edge and an exhaust gas discharge side edge in respect of both ends, There may not be any restriction in particular about the shape of a honeycomb filter, for example, any, such as shape where the side of the pillar of a perfect circle or an ellipse, the square pillars whose shape of the end face is polygons, such as a triangle and a rectangular head, these pillars, and a square pillar curved into the character of **, may be sufficient as the shape of the end face. There may not be any restriction in particular about the shape of a breakthrough, either, for example, any, such as a rectangular head, Hitoshi Yasumi's polygon, a perfect circle, and an ellipse, may be sufficient as sectional shape.

[0030]The porous honeycomb filter of this invention can be manufactured by the method etc. which are described below.

[0031]2. The manufacturing method of the porous honeycomb filter of manufacturing method this invention of a porous honeycomb filter, It is the method of manufacturing the porous honeycomb filter using the ceramics raw material which uses a cordierite-ized raw material as the main raw material, and the content and the particle diameter of a specific component in a cordierite-ized raw material are controlled in the specific range. Hereafter, it explains concretely.

[0032]As for the cordierite-ized raw material used for this invention, below in 1 mass %, powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers makes preferably source ingredients of silica (SiO_2) other than kaolin and talc the particle size distribution below 0.5 mass %.

[0033]Thereby, the fine pores of the narrow range of 10-50-micrometer pole diameter can be extremely formed at high rate, collection efficiency is high and a honeycomb filter without increase of the pressure loss by blinding of fine pores can be manufactured.

[0034]Namely, the thing for which this invention can form the fine pores of the pole diameter corresponding to [unlike other ingredients / abbreviated] ingredient particle diameter in source ingredients of silica (SiO_2) other than kaolin in a cordierite-ized raw material, and talc, And it finds out that the fine pores of the narrow range of 10-50-micrometer pole diameter can be extremely formed at high rate by cutting coarse particle powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers into formation of fine pores with a pole diameter of 10 micrometers or less paying attention to hardly involving.

[0035]As source ingredients of silica (SiO_2) other than kaolin and talc, although quartz, fused silica, mullite, etc. can be mentioned, it stabilizes and exists to an elevated temperature especially at the time of calcination, control of a pole diameter is an easy point, and the thing of quartz and fused silica which contains a kind at least is preferred.

[0036]As for this source ingredient of silica (SiO_2), it is preferred among a cordierite-ized raw material to do 15-20 mass % content of. Although Na_2O , K_2O , etc. may be contained as an impurity, the content of these impurities is the point that increase of a coefficient of thermal expansion can be prevented, and it is preferred among the source ingredient of silica (SiO_2) that it is below 0.01 mass % in total.

[0037]The cordierite-ized raw material used by this invention makes kaolin further the content below 10 mass %.

[0038]If kaolin contains exceeding 10 mass %, since formation of fine pores with a pole diameter of less than 10 micrometers cannot be controlled, Even if it controls the particle diameter of source ingredients of silica (SiO_2) other than the kaolin mentioned above and talc, it becomes impossible to make pore volume with a pole diameter of 10-50 micrometers into not

less than 75% of whole pore volume.

[0039]Namely, this invention is added to control of the particle size distribution of the source ingredient of silica (SiO_2) mentioned above, Kaolin in a cordierite-ized raw material finds out that most formation of fine pores with a pole diameter of less than 10 micrometers can be controlled paying attention to mainly participating in formation of fine pores with a pole diameter of less than 10 micrometers by making content of kaolin into the low rate below 10 mass %.

[0040]In order that this invention may control the content of kaolin from the point of control of pore distribution, JP,9-77573,A may be made to contain it in the range of 1 - 10 mass % unlike the manufacturing method of a statement.

[0041]As for the content of these impurities, although kaolin may contain mica, quartz, etc. as an impurity, it is preferred that it is below the point that increase of a coefficient of thermal expansion can be prevented, and 2 mass %.

[0042]The cordierite-ized raw material used for this invention, In order to blend each ingredient so that it may become the theoretical presentation of a cordierite crystal, It is necessary to blend source ingredients of alumina ($\text{aluminum}_2\text{O}_3$), such as source ingredients of magnesia (MgO), such as talc, an aluminum oxide, and aluminium hydroxide, etc., for example in addition to the source ingredient of silica (SiO_2) mentioned above, and kaolin.

[0043]What contains both any one sort or these of an aluminum oxide or aluminium hydroxide in that there are few impurities as a source ingredient of alumina ($\text{aluminum}_2\text{O}_3$) is preferred, and what contains aluminium hydroxide especially is preferred.

[0044]The particle diameter of the source raw material of alumina ($\text{aluminum}_2\text{O}_3$), While being able to ** a coefficient of thermal expansion low, when 1-10 micrometers is preferred in the case of aluminium hydroxide and it is an aluminum oxide at the point which can control precisely the pore size distribution by the particle size distribution of the source ingredient of silica (SiO_2) mentioned above, 4-8 micrometers is preferred.

[0045]As for the source raw material of alumina ($\text{aluminum}_2\text{O}_3$), it is preferred among a cordierite-ized raw material to do 15-45 mass % content of aluminium hydroxide, and, as for an aluminum oxide, it is preferred to do 0-20 mass % content of.

[0046]As a source ingredient of magnesia (MgO), for example, talc, magnesite, etc. can be mentioned and talc is preferred especially. As for talc, it is preferred to do 37in cordierite-ized raw material -40 mass % content of, as for the particle diameter of talc, 5-40 micrometers is preferred from the point which makes a coefficient of thermal expansion low, and its 10-30 micrometers are more preferred.

[0047]Source ingredients of magnesia (MgO), such as talc used for this invention, may contain

Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O , etc. as an impurity.

[0048]However, as for the content of Fe_2O_3 , it is preferred among the source ingredient of magnesia (MgO) to consider it as 0.1 - 2.5 mass %. High porosity can be obtained while being able to ** a coefficient of thermal expansion low, if it is the content of this range.

[0049]As for the content of CaO , Na_2O , and K_2O , it is preferred that below 0.35 mass % carries out a coefficient of thermal expansion in these sum totals among the source ingredient of magnesia (MgO) from the point of making it low.

[0050]It is preferred by increasing porosity further in the manufacturing method of this invention to make a cordierite-ized raw material contain the ostomy agent for forming a stoma, etc. as an additive agent in that can raise collection efficiency and pressure loss can be reduced.

[0051]As an ostomy agent, although foamed resin, such as an acrylic microcapsule, graphite, wheat flour, starch, phenol resin, poly methyl methacrylate, polyethylene, or polyethylene terephthalate can be mentioned, for example, Especially, foamed foamed resin of an acrylic microcapsule etc. is preferred.

[0052]Foamed foamed resin of an acrylic microcapsule etc., Since the honeycomb filter of high porosity can be obtained from it being hollow in a small quantity and generation of heat of the ostomy material in a baking process can be suppressed, even when adding ostomy material and considering it as the honeycomb filter of high porosity, there is little generation of heat by a baking process, and generating of heat stress can be reduced.

[0053]But since intensity will fall and it will become easy to be damaged in the cases, such as canning, while the porosity of the honeycomb filter obtained becomes very large if foamed resin is added so much, It is preferred to carry out 1.0-4.0 weight-section content to cordierite-ized raw material 100 weight section, and it is more preferred to carry out 1.5-3.0 weight-section content.

[0054]The dispersing agent for being able to make other additive agents contain, for example, promoting the distribution to a binder and a medium if needed, etc. may be made to contain in this invention.

[0055]As a binder, for example Hydroxypropylmethylcellulose, Methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, carboxyl methyl cellulose, polyvinyl alcohol, etc. can be mentioned, and ethylene glycol, dextrin, fatty acid soap, polyalcohol, etc. can be mentioned as a dispersing agent, for example. According to the purpose, each additive agent described above can be independent one sort, or can be combined two or more sorts, and can be used.

[0056]In this invention, a honeycomb filter can be manufactured by the manufacturing process which restriction in particular does not have except controlling the content and the particle diameter of a specific component in a cordierite-ized raw material in the specific range, for example, is shown below.

[0057]First, to cordierite-ized raw material 100 weight section mentioned above, after supplying three to binder 5 weight section, two to ostomy agent 40 weight section, the dispersing agent 0.5 - the amount part of duplexs, and ten to water 40 weight section, it kneads and is considered as plasticity.

[0058]Subsequently, while the shaping of a plasticity raw material can perform an extrusion-molding method, injection molding process, a press-forming method, and a ceramics raw material by the method of forming a post forming breakthrough cylindrical, etc. and continuous molding is easy for it especially, It is preferred to carry out by an extrusion-molding method at the point which carries out orientation of the cordierite crystal and is made to low-thermal-expansion nature.

[0059]Subsequently, desiccation of a generation form can be performed by hot air drying, microwave drying, dielectric drying, reduced pressure drying, vacuum drying, freeze-drying, etc., it is a point which can dry the whole promptly and uniformly especially, and it is preferred to carry out by the drying process which combined hot air drying, microwave drying, or dielectric drying.

[0060]Although calcination of a dry Plastic solid is finally based also on the size of a dry Plastic solid, it is 1410-1440 ** in temperature, and calcinating for 3 to 7 hours is usually preferred. A drying process and a baking process may be performed continuously.

[0061]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these examples.

[0062]1. The method shown below about the honeycomb filter obtained by the example and comparative example which carry out the valuation method after-mentioned estimated.

[0063](1) Pore distribution and an average pore size were measured by pore distribution and the mercury pressure ON type porosimeter made from average pore size micro MERITIKKUSU of fine pores.

[0064](2) True specific gravity of porosity cordierite was set to cc in 2.52g /, and porosity was calculated from whole pore volume.

[0065](3) The honeycomb filter obtained by each example and a comparative example was made to carry out fixed time (2 minutes) passage of the exhaust gas made to generate soot with a collection efficiency soot generator, the soot contained in after [filtering] exhaust gas was caught through the filter paper, and the weight (W^1) of soot was measured. The exhaust gas made to generate the same time and soot was caught through the filter paper, without passing a filter, and the weight (W^2) of soot was measured. Subsequently, each obtained weight (W^1) (W^2) was substituted for the formula (1) shown below, and collection efficiency was searched for.

[0066]

[Equation 1] $(W^2 - W^1) / (W^2) \times 100$ -- (1)

[0067](4) soot catching pressure -- disadvantage -- welding an inside diameter phi130mm ring by pressure to the both-ends side of the honeycomb filter obtained by each example and a comparative example, and via this ring first, The soot which made it generate with a soot generator was flowed within the limits of phi130mm of a honeycomb filter, and a 10-g soot was made to catch. Subsequently, where a soot is caught, the honeycomb filter passed the air of 2.27-Nm³/min, and measured the pressure differential before and behind a filter, and the pressure loss in the state where the soot was caught was evaluated.

[0068]2. Mean particle diameter shown in example and comparative example example 1 table 1, and talc of particle size distribution (mean particle diameter: 20 micrometers) Powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers: 4 mass %, fused silica B (mean particle diameter: 35 micrometers) Powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers : as shown in Table 2, 0.5 mass % and aluminium hydroxide (mean particle diameter: 2 micrometers, powder:0 mass [beyond particle diameter 75micrometer] %), It mixed at a rate of talc 37 mass %, fused silica B19 mass %, and aluminium hydroxide 44 mass %, and the cordierite-ized raw material was adjusted.

[0069]Subsequently, as shown in Table 2, this cordierite-ized raw material 100 weight section is received, Graphite 20 weight section, polyethylene terephthalate 7 weight section, poly-methyl-methacrylate 7 weight section, Hydroxypropylmethylcellulose 4 weight section, lauric acid potash soap 0.5 weight section, and water 30 weight section were supplied and kneaded, and it was considered as plasticity, and the cylinder-like plastic matter was fabricated with the vacuum kneading machine, and this reversible raw material was fed into the extrusion-molding machine, and was fabricated to honeycomb shape.

[0070]Subsequently, the bone dry of the acquired Plastic solid was carried out by hot air drying after dielectric drying, and the both-ends side was cut in the predetermined size.

[0071]Subsequently, the breakthrough ***** (ed) alternately the breakthrough in the dried body of this honeycomb shape in respect of the both ends which carry out an opening by the slurry which consists of a cordierite-ized raw material of the same presentation.

[0072]Finally, it calcinated and 1420 ** of honeycomb filters of size:phi144 mmxL152mm, septum thickness:300micrometer, and number of cells:300 cell / inch² were obtained for 4 hours.

[0073]In example 2 Example 1, it replaced with fused silica B (mean particle diameter: 35 micrometers, powder:0.5 mass [beyond particle diameter 75micrometer] %), and the honeycomb filter was obtained like Example 1 except having mixed the quartz B (mean particle diameter: 19 micrometers, powder:0.3 mass [beyond particle diameter 75micrometer] %).

[0074]In comparative example 1 Example 1, it replaced with fused silica B (mean particle diameter: 35 micrometers, powder:0.5 mass [beyond particle diameter 75micrometer] %), and the honeycomb filter was obtained like Example 1 except having mixed fused silica A (mean particle diameter: 40 micrometers, powder:6 mass [beyond particle diameter 75micrometer] %).

[0075]Mean particle diameter shown in Table 1 in example 3 Example 1, and talc of particle size distribution (mean particle diameter: 20 micrometers) Powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers: 4 mass %, kaolin (mean particle diameter: 10 micrometers) Powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers: 2 mass %, quartz D (mean particle diameter: 5 micrometers) Powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers: 0.1 mass %, an aluminum oxide (mean particle diameter: 6 micrometers) Powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers: 0.2 mass % aluminium hydroxide (mean particle diameter: 2 micrometers) Powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers : As shown in Table 2, 0 mass % Talc 40 mass %, It mixed at a rate of kaolin 1 mass %, quartz D21 mass %, aluminum oxide 19 mass %, and aluminium hydroxide 19 mass %, and the cordierite-ized raw material was adjusted, And the honeycomb filter was obtained like Example 1 as an ostomy agent to cordierite-ized raw material 100 obtained weight section except having added graphite 20 weight section, polyethylene terephthalate 10 weight section, and poly-methyl-methacrylate 10 weight section.

[0076]Mean particle diameter shown in Table 1 in example 4 Example 1, and talc of particle size distribution (mean particle diameter: 20 micrometers) Powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers: 4 mass %, kaolin (mean particle diameter: 10 micrometers) Powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers: 2 mass %, quartz B (mean particle diameter: 19 micrometers) Powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers: 0.3 mass %, an aluminum oxide (mean particle diameter: 6 micrometers) Powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers: 0.2 mass % aluminium hydroxide (mean particle diameter: 2 micrometers) Powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers : As shown in Table 2, 0 mass % Talc 40 mass %, It mixed at a rate of kaolin 3 mass %, quartz B20 mass %, aluminum oxide 18 mass %, and aluminium hydroxide 19 mass %, and the cordierite-ized raw material was adjusted, And the honeycomb filter was obtained like Example 1 as an ostomy agent to cordierite-ized raw material 100 obtained weight section except having added graphite 20 weight section, polyethylene terephthalate 9 weight section, and poly-methyl-methacrylate 9 weight section.

[0077]Quartz B shown in Table 1 in example 5 Example 4 as shown in Table 2 (mean particle diameter: 19 micrometers) Powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers : It replaced with 0.3 mass % and the quartz D (mean particle diameter: 5 micrometers, powder:0.1 mass [beyond particle diameter 75micrometer] %) was mixed, And the

honeycomb filter was obtained like Example 4 as an ostomy agent to cordierite-ized raw material 100 obtained weight section except having added graphite 25 weight section, polyethylene terephthalate 5 weight section, and poly-methyl-methacrylate 10 weight section. [0078]Quartz B shown in Table 1 in example 6 Example 4 as shown in Table 2 (mean particle diameter: 19 micrometers) Powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers : It replaced with 0.3 mass % and the quartz E (mean particle diameter: 10 micrometers, powder:0.1 mass [beyond particle diameter 75micrometer] %) was mixed, And the honeycomb filter was obtained like Example 4 as an ostomy agent to cordierite-ized raw material 100 obtained weight section except having added graphite 20 weight section and polyethylene terephthalate 4 weight section.

[0079]Quartz B shown in Table 1 in example 7 Example 4 as shown in Table 2 (mean particle diameter: 19 micrometers) Powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers : It replaced with 0.3 mass % and fused silica B (mean particle diameter: 35 micrometers, powder:0.5 mass [beyond particle diameter 75micrometer] %) was mixed, And the honeycomb filter was obtained like Example 4 as an ostomy agent to cordierite-ized raw material 100 obtained weight section except having added graphite 20 weight section, polyethylene terephthalate 3 weight section, and poly-methyl-methacrylate 9 weight section.

[0080]Quartz B shown in Table 1 in example 8 Example 4 as shown in Table 2 (mean particle diameter: 19 micrometers) Powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers : It replaced with 0.3 mass % and fused silica C (mean particle diameter: 16 micrometers, powder:1 mass [beyond particle diameter 75micrometer] %) was mixed, And the honeycomb filter was obtained like Example 4 as an ostomy agent to cordierite-ized raw material 100 obtained weight section except having added graphite 10 weight section and poly-methyl-methacrylate 17 weight section.

[0081]Quartz B shown in Table 1 in comparative example 2 Example 4 as shown in Table 2 (mean particle diameter: 19 micrometers) Powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers : It replaced with 0.3 mass % and the quartz A (mean particle diameter: 20 micrometers, powder:8 mass [beyond particle diameter 75micrometer] %) was mixed, And the honeycomb filter was obtained like Example 4 as an ostomy agent to cordierite-ized raw material 100 obtained weight section except having added graphite 20 weight section, polyethylene terephthalate 7 weight section, and poly-methyl-methacrylate 9 weight section.

[0082]Quartz B shown in Table 1 in comparative example 3 Example 4 as shown in Table 2 (mean particle diameter: 19 micrometers) Powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers : It replaced with 0.3 mass % and the quartz C (mean particle diameter: 5 micrometers, powder:3 mass [beyond particle diameter 75micrometer] %) was mixed, And the honeycomb filter was obtained like Example 4 as an ostomy agent to cordierite-ized raw material 100 obtained weight section except having added graphite 20 weight section,

polyethylene terephthalate 10 weight section, and poly-methyl-methacrylate 10 weight section.

[0083]Quartz B shown in Table 1 in comparative example 4 Example 4 as shown in Table 2 (mean particle diameter: 19 micrometers) Powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers : It replaced with 0.3 mass % and fused silica D (mean particle diameter: 70 micrometers, powder:39 mass [beyond particle diameter 75micrometer] %) was mixed, And the honeycomb filter was obtained like Example 4 as an ostomy agent to cordierite-ized raw material 100 obtained weight section except having added graphite 20 weight section, polyethylene terephthalate 6 weight section, and poly-methyl-methacrylate 7 weight section.

[0084]As shown in Table 2, in example 9 Example 4 Talc 40 mass %, It mixed at a rate of kaolin 5 mass %, quartz B19 mass %, aluminum oxide 17 mass %, and aluminium hydroxide 19 mass %, and the cordierite-ized raw material was adjusted, And the honeycomb filter was obtained like Example 4 as an ostomy agent to cordierite-ized raw material 100 obtained weight section except having added graphite 20 weight section, polyethylene terephthalate 7 weight section, and poly-methyl-methacrylate 7 weight section.

[0085]As shown in Table 2, in example 10 Example 4 Talc 40 mass %, It mixed at a rate of kaolin 10 mass %, quartz B17 mass %, aluminum oxide 16 mass %, and aluminium hydroxide 17 mass %, and the cordierite-ized raw material was adjusted, And the honeycomb filter was obtained like Example 4 as an ostomy agent to cordierite-ized raw material 100 obtained weight section except having added graphite 10 weight section, polyethylene terephthalate 8 weight section, and poly-methyl-methacrylate 15 weight section.

[0086]As shown in Table 2, in comparative example 5 Example 4 Talc 40 mass %, It mixed at a rate of kaolin 15 mass %, quartz B14 mass %, aluminum oxide 15 mass %, and aluminium hydroxide 16 mass %, and the cordierite-ized raw material was adjusted, And the honeycomb filter was obtained like Example 4 as an ostomy agent to cordierite-ized raw material 100 obtained weight section except having added graphite 20 weight section, polyethylene terephthalate 4 weight section, and poly-methyl-methacrylate 9 weight section.

[0087]As shown in Table 2, in comparative example 6 Example 4 Talc 40 mass %, It mixed at a rate of kaolin 19 mass %, quartz B12 mass %, aluminum oxide 14 mass %, and aluminium hydroxide 15 mass %, and the cordierite-ized raw material was adjusted, And the honeycomb filter was obtained like Example 4 as an ostomy agent to cordierite-ized raw material 100 obtained weight section except having added graphite 20 weight section, polyethylene terephthalate 4 weight section, and poly-methyl-methacrylate 7 weight section.

[0088]In example 11 Example 10, as shown in Table 2, in a cordierite-ized raw material as an ostomy agent, Without adding graphite, polyethylene terephthalate, and poly methyl methacrylate, The honeycomb filter was obtained like Example 10 except having thrown in 2.4 weight sections of acrylic microcapsules (trade name: F-50E, Matsumoto Yushi-Seiyaku, Inc. make) which are foamed resin to cordierite-ized raw material 100 weight section.

[0089]As shown in Table 2, in example 12 Example 10 Talc 40 mass %, It mixed at a rate of kaolin 0 mass %, quartz D21 mass %, aluminum oxide 16 mass %, and aluminium hydroxide 23 mass %, and the cordierite-ized raw material was adjusted, And to cordierite-ized raw material 100 obtained weight section as an ostomy agent, The honeycomb filter was obtained like Example 10 except having added graphite 10 weight section, polyethylene terephthalate 5 weight section, poly-methyl-methacrylate 5 weight section, and acrylic microcapsule 1.8 weight section that is foamed resin.

[0090]As shown in Table 2, in example 13 Example 10 Talc 40 mass %, It mixed at a rate of kaolin 5 mass %, quartz B19 mass %, aluminum oxide 17 mass %, and aluminium hydroxide 19 mass %, and the cordierite-ized raw material was adjusted, And the honeycomb filter was obtained like Example 10 to cordierite-ized raw material 100 obtained weight section except having added graphite 20 weight section and acrylic microcapsule 2.8 weight section which is foamed resin as an ostomy agent.

[0091]3. Silica source ingredients other than evaluation kaolin and talc in Examples 1-13 which have the particle size distribution below powder 1.0 mass % with a particle diameter of not less than 75 micrometers. The capacity of the fine pores over 50 micrometers could obtain the honeycomb filter currently controlled by 10% or less of the whole pore volume, and was able to attain not less than 85% and high collection efficiency in this honeycomb filter. Silica source ingredients other than kaolin and talc especially in Examples 3 and 5 which have the particle size distribution which contains powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers below by 0.1 mass %. The capacity of the fine pores over 50 micrometers could obtain the honeycomb filter currently controlled by 2% or less of the whole pore volume, and was able to attain not less than 94% and very high collection efficiency in this honeycomb filter.

[0092]on the other hand -- the particle size distribution of silica source ingredients other than kaolin and talc -- powder with a particle diameter of not less than 75 micrometers -- more than 1.0 mass % -- a fault -- in the comparative examples 1-4 to contain. A honeycomb filter with the capacity of greater than 10% of the whole pore volume of the fine pores over 50 micrometers is obtained, and it has become the low collection efficiency of 75% or less in this honeycomb filter.

[0093]In Examples 1-13 whose content of kaolin is below 10 mass %, the pore volume below 10 micrometers was able to obtain the honeycomb filter currently controlled by 15% or less of the whole pore volume. When a catalyst is attached to this filter, blinding of the fine pores by a catalyst is controlled and the pressure loss at the time of soot collecting is presumed to be a small thing.

[0094]On the other hand, in the comparative examples 5 and 6 in which the content of kaolin exceeds 10 mass %, the honeycomb filter with the pore volume of greater than 15% of the

whole pore volume below 10 micrometers was obtained. In this honeycomb filter, when a catalyst is attached, pressure loss is presumed to be a large thing by blinding of the fine pores by a catalyst.

[0095]In Examples 11-13 which carried out 1.8-2.8 weight-section addition, a foaming agent to cordierite-ized raw material 100 weight section. Porosity could obtain the honeycomb filter which is 68 to 75%, not less than 91% and high collection efficiency could be attained in this honeycomb filter, and, moreover, the catching pressure loss had the small pressure loss in below 8.5 (KPa) and a soot catching state.

[0096]In Example 12, although the honeycomb filter of 80% of porosity was obtained when the addition of foamed resin was changed into 3.2 weight sections and the honeycomb filter was manufactured, it was not necessarily enough in respect of strength of structure.

[0097]

[Table 1]

ローディライト化原料成分	平均粒径 (μ m)	粒径75 μ m以上の 粉末含有率(質量%)
タルク	20	4
カオリン	10	2
石英A	20	8
石英B	19	0.3
石英C	5	3
石英D	5	0.1
石英E	10	0.1
溶融シリカA	40	6
溶融シリカB	35	0.5
溶融シリカC	16	1
溶融シリカD	70	39
酸化アルミニウム	6	0.2
水酸化アルミニウム	2	0

[0098]

[Table 2]

No.	コーティエライト化原 料			造孔 剤		
	タルク (質量%)	カオリン (質量%)	シリカ 源成分 成分 含有率 (質量%)	酸化アルミニウム (質量%)	水酸化アルミニウム (質量%)	グラフ7ト (質量部)
実施例1	37	0	滑触シリカB 石英B	19 0	0 44	20 7
実施例2	37	0	石英D	19	44	20 7
実施例3	40	1	石英D	21	19	20 10
実施例4	40	3	石英B	20	18	20 9
実施例5	40	3	石英D	20	18	25 5
実施例6	40	3	石英E	20	18	20 4
実施例7	40	3	滑触シリカB 滑触シリカC	20 20	18 18	20 3
実施例8	40	3	滑触シリカC	20	18	10 0
実施例9	40	5	石英B	19	17	20 7
実施例10	40	10	石英B	17	16	17 10
実施例11	40	10	石英B	17	16	17 0
実施例12	40	0	石英D	21	16	23 10
実施例13	40	5	石英B	19	17	19 20
比較例1	37	0	滑触シリカA	19	0	44 20
比較例2	40	3	石英A	20	18	19 20
比較例3	40	3	石英C	20	18	19 20
比較例4	40	3	滑触シリカD	20	18	19 20
比較例5	40	15	石英B	14	15	16 20
比較例6	40	19	石英B	12	14	15 20

* 1 PET:ポリエチレンテフレート
 * 2 PMM:ポリメタクリル酸メチル
 * 3 発泡樹脂:アクリル系マイクロセル

[0099]

[Table 3]

No.	気孔率 (%)	細孔分布(%)			平均細孔径 (μm)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	捕集圧損 (KPa)	捕集効率 (%)
		~10 μm	10~50 μm	50 μm ~				
実施例1	60	2	89	9	26	0.6	9.4	86
実施例2	62	2	91	7	22	0.7	8.9	88
実施例3	65	5	93	2	17	0.6	8.7	94
実施例4	63	5	88	7	21	0.7	9.0	87
実施例5	65	10	88	2	16	0.6	8.5	95
実施例6	54	7	90	3	19	0.6	10.4	93
実施例7	58	7	85	8	23	0.6	9.9	87
実施例8	55	13	77	10	20	0.5	10.2	85
実施例9	61	8	86	6	20	0.7	9.1	89
実施例10	59	15	80	5	19	0.7	9.2	90
実施例11	68	15	75	10	21	0.9	8.5	91
実施例12	72	12	82	6	18	0.9	7.8	98
実施例13	75	8	82	10	25	1.0	7.4	96
比較例1	60	2	83	15	28	0.6	9.4	71
比較例2	62	4	79	17	22	0.7	9.1	68
比較例3	65	11	77	12	17	0.6	8.7	75
比較例4	57	5	57	38	33	0.7	10.1	48
比較例5	58	19	75	6	19	0.7	9.7	90
比較例6	56	24	70	7	17	0.7	10.2	88

[0100]

[Effect of the Invention]As explained above, according to a porous honeycomb filter of this invention, and a manufacturing method for the same. Collection efficiency, such as a putty curate, is high, and increase of the pressure loss by blinding of fine pores can be prevented, A

porous honeycomb filter which can demonstrate these characteristics corresponding to the diesel power plant which adopted high-pressure-fuel injection in recent years, a common rail, etc. especially, and a manufacturing method for the same can be provided.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-219319

(P2002-219319A)

(43)公開日 平成14年8月6日(2002.8.6)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
B 0 1 D 39/20		B 0 1 D 39/20	D 3 G 0 9 0
C 0 4 B 35/195		C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z 4 D 0 1 9
38/00	3 0 3		3 0 4 Z 4 G 0 1 9
	3 0 4	38/06	B 4 G 0 3 0
38/06		F 0 1 N 3/02	3 0 1 D
			審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-190404(P2001-190404)

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(22)出願日 平成13年6月22日(2001.6.22)

(72)発明者 野口 康

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(31)優先権主張番号 特願2000-357305(P2000-357305)

(72)発明者 西 英明

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(32)優先日 平成12年11月24日(2000.11.24)

(74)代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

(33)優先権主張国 日本 (JP)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 微粒子(バティキュレート)等の捕集効率が高く、かつ細孔の目詰まりによる圧力損失の増大を防止することができ、特に、近年の高圧燃料噴射、コモンホール等を採用したディーゼルエンジンに対応してこれらの特性を発揮することができる多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 細孔分布を制御したコーディライトを主結晶相とする材料からなる多孔質ハニカムフィルターである。細孔分布を、細孔径10μm未満の細孔容積:全細孔容積の15%以下、細孔径10~50μmの細孔容積:全細孔容積の75%以上、細孔径50μmを超える細孔容積:全細孔容積の10%以下、とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 細孔分布を制御したコーディライトを主結晶相とする材料からなる多孔質ハニカムフィルターであって、

前記細孔分布が、細孔径10μm未満の細孔容積：全細孔容積の15%以下、細孔径10～50μmの細孔容積：全細孔容積の75%以上、細孔径50μmを超える細孔容積：全細孔容積の10%以下、であることを特徴とする多孔質ハニカムフィルター。

【請求項2】 ハニカムフィルターの気孔率が、50～75%である請求項1に記載の多孔質ハニカムフィルター。

【請求項3】 ハニカムフィルターの気孔率が、65～75%である請求項2に記載の多孔質ハニカムフィルター。

【請求項4】 ハニカムフィルターの40～800°Cにおける熱膨張係数が、 $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である請求項1～3のいずれか一項に記載の多孔質ハニカムフィルター。

【請求項5】 コーディエライト化原料を主原料とするセラミックス原料を用いる多孔質ハニカムフィルターの製造方法であって、

前記コーディエライト化原料が、カオリンを、0～10質量%以下で含有し、かつカオリン及びタルク以外のシリカ(SiO₂)源成分を、粒径75μm以上の粉末が1質量%以下で含有する粒径分布としたことを特徴とする多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項6】 前記コーディエライト化原料が、前記カオリンを、1～10質量%で含有する請求項5に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項7】 前記カオリン及び前記タルク以外のシリカ(SiO₂)源成分が、石英、又は溶融シリカの少なくとも一種を含有するものである請求項5又は6に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項8】 前記コーディエライト化原料が、アルミナ(Al₂O₃)源成分として、酸化アルミニウム、又は水酸化アルミニウムの少なくとも一種を含有する請求項5～7のいずれか一項に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項9】 前記アルミナ(Al₂O₃)源成分として、粒径1～10μmの水酸化アルミニウムを15～45質量%含有する請求項8に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項10】 前記アルミナ(Al₂O₃)源成分として、粒径4～8μmの酸化アルミニウムを0～20質量%含有する請求項8又は9に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項11】 前記コーディエライト化原料が、マグネシア(MgO)源成分として、タルクを37～40質量%含有する請求項5～10のいずれか一項に記載の多

孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項12】 前記タルクの粒径が、5～40μmである請求項11に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項13】 該セラミックス原料が、該コーディエライト化原料100重量部に対して、発泡樹脂を1～4重量部含有する請求項5～12のいずれか一項に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、微粒子(バティキュレート)等の捕集効率が高く、かつ細孔の目詰まりによる圧力損失の増大を防止することができ、特に、近年の高圧燃料噴射、コモンレール等を採用したディーゼルエンジンに対応してこれらの特性を発揮することができる多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、排ガス中の微粒子を除去する装置として、排ガス流入側端面と排ガス排出側端面に開口する複数の貫通孔を、両端面で互い違いに目封じした構造を有し、排ガス流入側端面から流入した排ガスを、強制的に各貫通孔間の隔壁(複数の細孔を有する)を通過させ、排ガス中の微粒子を捕集、除去する多孔質ハニカムフィルターが用いられている。

【0003】 この多孔質ハニカムフィルターでは、排ガス中の微粒子の粒径との関係で、各貫通孔間の隔壁に形成される細孔の孔径をどの程度とするかにより捕集効率、圧力損失等の性能が異なってくる為、細孔分布を制御することが要求されている。

【0004】 従来、多孔質ハニカムフィルターとしては、耐熱性に優れるコーディエライト製又は炭化ケイ素製のものが多く用いられており、細孔径の制御が容易である炭化ケイ素製の多孔質ハニカムフィルターについては、細孔径の平均値が1～15μmで、細孔分布が標準偏差(SD)0.20以下と極めて狭い範囲で細孔径を制御したものが開示されている(特開平5-23512号公報)。

【0005】 他方、細孔の孔径を制御したコーディエライト製のハニカムフィルターとしては、カオリンと酸化アルミニウムをコーディエライト化原料に含有させないことにより気孔率を向上させるとともに、粒径を特定範囲で制御した水酸化アルミニウム(粒径が0.5～3μmの粉末と粒径が5～15μmの粉末とが水酸化アルミニウム全体の50～100%を占める)と、溶融シリカ(平均粒径が30～100μm)と、タルクからなるコーディエライト化原料に、所定の有機発泡剤又は可燃性物質を添加した原料を用いる製造方法により得られた、

50 平均孔径が25～40μmのハニカムフィルターが開示

されている（特開平9-77573号公報）。

【0006】しかし、このハニカムフィルターでは、細孔径を主に水酸化アルミニウムと、有機発泡剤又は可燃性物質により制御する為、平均細孔径は制御できても細孔分布を所望の狭い範囲とすることは不可能であった。また、水酸化アルミニウムを粗粒化する為、熱膨張係数が増大するという問題も有していた。

【0007】これに対して、タルク、シリカ、アルミナ、カオリンの各成分を特定の粒径の粉末とし、特定の含有率で混合したコーディライト化原料に、造孔剤としてグラファイトを添加した原料を用いる製造方法により得られた、細孔分布が、それぞれ①細孔径2μm以下の細孔が全細孔中7容積%以下、②細孔径100μm以上の細孔が全細孔中10容積%以下、のハニカムフィルターが開示されている（特許第2578176号公報、特許第2726616号公報）。

【0008】しかし、これらのハニカムフィルターでは、各成分毎に細孔径を制御する容易性が異なる点について特に考慮されていない為、細孔分布の下限又は上限を制御するのが限界であり、細孔分布を所望の狭い範囲とすることは不可能であった。

【0009】これらに対して、タルク、シリカ、アルミナ、カオリンの各成分毎に細孔径を制御する容易性が異なる点に着目して、タルクとシリカの両成分について、粒径150μm以上の粉末を原料全体で3質量%以下とし、かつ粒径45μm以下の粉末を25質量%以下に調整したコーディライト化原料を用いる製造方法により得られた、細孔径10～50μmの細孔が全細孔中52.0～74.1容積%を占めるハニカムフィルターが提案されている（特公平7-38930号公報）。

【0010】このハニカムフィルターは、細孔径を10～50μmの狭い範囲に制御することをコーディライト製のハニカムフィルターで初めて達成するものであり、前述した種々のコーディライト製ハニカムフィルターに比べ、捕集効率を向上することができるとともに、目詰まりの防止により圧力損失の増大を防止することができるものである。また、タルクの粒径を小さくすることで、熱膨張係数を小さくすることができるものである。

【0011】しかし、近年、排ガス中の微粒子は、ディーゼルエンジンの改良（高圧燃料噴射、コモンレール等が採用されている。）により、排出量の低減化とともに微粒子が小径化、均一化している（微粒子の粒径は、殆ど、略1μmである。）ことから、細孔径を極めて高度に制御したハニカムフィルターが強く要望されている。

【0012】これに対して、このハニカムフィルターでは、コーディライト化原料におけるカオリンが10μm以下の細孔の形成に深く関与することについて全く意図せずに製造されていたことから、細孔径10～50μ

mの細孔を75.0容積%以上の高率で形成することができず、このような近年の要望に応じることができるものではなかった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述の問題に鑑みなされたもので、微粒子（バティキュレート）等の捕集効率が高く、かつ細孔の目詰まりによる圧力損失の増大を防止することができ、特に、近年の高圧燃料噴射、コモンレール等を採用したディーゼルエンジンに対応してこれらの特性を発揮することができる多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法を提供すること目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、コーディライト化原料のシリカ成分の粒径を制御するとともに、カオリンを低濃度化することにより、細孔径分布を所望の範囲で高度に制御できることを知見し、本発明を完成させた。

【0015】即ち、本発明によれば、細孔分布を制御したコーディライトを主結晶相とする材料からなる多孔質ハニカムフィルターであって、細孔分布が、細孔径10μm未満の細孔容積：全細孔容積の15%以下、細孔径10～50μmの細孔容積：全細孔容積の75%以上、細孔径50μmを超える細孔容積：全細孔容積の10%以下であることを特徴とする多孔質ハニカムフィルターが提供される。

【0016】本発明のハニカムフィルターにおいては、ハニカムフィルターの気孔率が、50～75%であることが好ましく、65～75%であることがより好ましく、68～75%であることが特に好ましい。また、ハニカムフィルターの40～800°Cにおける熱膨張係数が、 $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。

【0017】また、本発明によれば、コーディエライト化原料を主原料とするセラミックス原料を用いる多孔質ハニカムフィルターの製造方法であって、コーディエライト化原料が、カオリンを、10質量%以下で含有し、かつカオリン及びタルク以外のシリカ（SiO₂）源成分を、粒径75μm以上の粉末が1質量%以下で含有する粒径分布としたことを特徴とする多孔質ハニカムフィルターの製造方法が提供される。

【0018】本発明のハニカムフィルターの製造方法においては、特開平9-77573号公報に記載の製造方法と異なり、カオリンを、1～10質量%の割合で含有させることができる。

【0019】また、カオリン及びタルク以外のシリカ（SiO₂）源成分は、石英、又は溶融シリカの少なくとも一種を含有したものが好ましい。

【0020】また、コーディエライト化原料は、アルミナ（Al₂O₃）源成分として、酸化アルミニウム、又は水酸化アルミニウムの少なくとも一種を含有したもの

が好ましい。この際、アルミナ (Al_2O_3) 源成分として、粒径 $1 \sim 10 \mu m$ の水酸化アルミニウムを $15 \sim 45$ 質量% 含有するか、粒径 $4 \sim 8 \mu m$ の酸化アルミニウムを $0 \sim 20$ 質量% 含有することが好ましい。

【0021】 また、コーディエライト化原料は、マグネシア (MgO) 源成分として、タルクを $37 \sim 40$ 質量% 含有することが好ましく、この際、タルクの粒径は、 $5 \sim 40 \mu m$ あることが好ましい。また、セラミックス原料として、コーディエライト化原料 100 重量部に対して、発泡樹脂を $1 \sim 4$ 重量部含有させたものを用いることも好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態を、具体的に説明する。

1. 多孔質ハニカムフィルター

本発明の多孔質ハニカムフィルターは、細孔分布を特定の範囲に高度に制御したコーディエライトを主結晶相とする多孔質ハニカムフィルターである。以下、具体的に説明する。

【0023】 本発明の多孔質ハニカムフィルターは、コーディエライトを主結晶とするものであるが、コーディエライトは、配向、無配向、 α 結晶質、 β 結晶質等のいずれでもよい。

【0024】 また、ムライト、ジルコン、チタン酸アルミニウム、クレーボンド炭化ケイ素、ジルコニア、スピネル、インディアライト、サフィリン、コランダム、チタニア等の他の結晶相を含有するものであってもよい。尚、これら結晶相は、1種単独又は2種以上を同時に含有するものであってもよい。

【0025】 本発明の多孔質ハニカムフィルターにおける細孔分布は、細孔径 $10 \mu m$ 未満の細孔容積が全細孔容積の 15% 以下、細孔径 $10 \sim 50 \mu m$ の細孔容積が全細孔容積の $75 \sim 100\%$ 、細孔径 $50 \mu m$ を超える細孔容積が全細孔容積の 10% 以下である。

【0026】 細孔径 $10 \sim 50 \mu m$ の細孔容積が全細孔容積の 75% 未満となって、細孔径 $10 \mu m$ 未満の細孔容積が全細孔容積の 15% を超えると、細孔の目詰まりにより圧力損失の増大を生じてしまい、また、フィルターに触媒を付ける場合に、触媒による細孔の目詰まりによって圧力損失の増大を生じてしまう。一方、細孔径 $10 \sim 50 \mu m$ の細孔容積が全細孔容積の 75% 未満となって、細孔径 $50 \mu m$ を超える細孔容積が全細孔容積の 10% を超えると、パティキュレートの捕集効率が低下してしまう。

【0027】 特に、近年のディーゼルエンジンの改良に伴いパティキュレートが径小化、均一化していることから、細孔径 $10 \sim 50 \mu m$ の細孔容積が全細孔容積の 75% 以上と高効率化しなければ、このようなディーゼルエンジンの改良に対応してパティキュレートの捕集効率を向上させることが困難になる。

【0028】 本発明のハニカムフィルターは、圧力損失の低減化及び捕集効率の向上という点から、気孔率が $50 \sim 75\%$ あることが好ましく、気孔率が $65 \sim 75\%$ あることがより好ましく、気孔率が $68 \sim 75\%$ あることが特に好ましい。また、高温使用時における耐熱衝撃性の向上という点から、 $40 \sim 800^\circ C$ における熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6} / ^\circ C$ 以下であることが好ましい。

【0029】 本発明のハニカムフィルターは、通常、排ガス流入側端面と排ガス排出側端面に開口する複数の貫通孔を、両端面で互い違いに目封じした構造を有するものであるが、ハニカムフィルターの形状について特に制限はなく、例えば、端面の形状が真円又は橢円の円柱、端面の形状が三角、四角等の多角形である角柱、これらの円柱、角柱の側面がくの字に湾曲した形状等いずれでもよい。また、貫通孔の形状についても特に制限はなく、例えば、断面形状が四角、八角等の多角形、真円、橢円等いずれでもよい。

【0030】 尚、本発明の多孔質ハニカムフィルターは、次ぎに述べる方法等で製造することができる。

【0031】 2. 多孔質ハニカムフィルターの製造方法

本発明の多孔質ハニカムフィルターの製造方法は、コーディエライト化原料を主原料とするセラミックス原料を用いる多孔質ハニカムフィルターを製造する方法であって、コーディエライト化原料中の特定成分の含有率及び粒径を特定の範囲に制御するものである。以下、具体的に説明する。

【0032】 本発明に用いられるコーディエライト化原料は、カオリン及びタルク以外のシリカ (SiO_2) 源成分を、粒径 $75 \mu m$ 以上の粉末が 1 質量% 以下、好ましくは 0.5 質量% 以下の粒径分布としたものである。

【0033】 これにより、細孔径 $10 \sim 50 \mu m$ の狭い範囲の細孔を極めて高率で形成することができ、捕集効率が高く、かつ細孔の目詰まりによる圧力損失の増大のないハニカムフィルターを製造することができる。

【0034】 即ち、本発明は、コーディエライト化原料中のカオリン及びタルク以外のシリカ (SiO_2) 源成分が、他の成分と異なり、成分粒径に略対応した細孔径の細孔を形成できることと、及び細孔径 $10 \mu m$ 以下の細孔の形成に殆ど関与しないことに着目し、粒径 $75 \mu m$ 以上の粗粒粉末をカットすることにより、細孔径 $10 \sim 50 \mu m$ の狭い範囲の細孔を極めて高率で形成できることを見出したものである。

【0035】 カオリン及びタルク以外のシリカ (SiO_2) 源成分としては、石英、溶融シリカ、ムライト等を挙げることができるが、中でも、焼成時に高温まで安定して存在し、細孔径の制御が容易である点で、石英、溶融シリカの少なくとも一種を含有するものが好まし

い。

【0036】このシリカ(SiO_2)源成分は、コーディエライト化原料中、15~20質量%含有させるのが好ましい。また、不純物として Na_2O 、 K_2O 等を含有してもよいが、これら不純物の含有率は、熱膨張係数の増大を防止することができる点で、シリカ(SiO_2)源成分中、合計で0.01質量%以下であることが好ましい。

【0037】本発明で用いられるコーディエライト化原料は、更に、カオリンを10質量%以下の含有率とするものである。

【0038】カオリンが10質量%を超えて含有すると、細孔径10 μm 未満の細孔の形成を抑制できない為、前述したカオリン及びタルク以外のシリカ(SiO_2)源成分の粒径を制御しても細孔径10~50 μm の細孔容積を全細孔容積の75%以上とすることが不可能となる。

【0039】即ち、本発明は、前述したシリカ(SiO_2)源成分の粒度分布の制御に加え、コーディエライト化原料中のカオリンが、主に細孔径10 μm 未満の細孔の形成に関与していることに着目し、カオリンの含有率を10質量%以下の低率とすることにより、細孔径10 μm 未満の細孔の形成を殆ど抑制できることを見出したものである。

【0040】尚、本発明は、細孔分布の制御という点からカオリンの含有率を抑制する為、特開平9-77573号公報に記載の製造方法と異なり、1~10質量%の範囲で含有させてもよい。

【0041】また、カオリンは、不純物として雲母、石英等を含有してもよいが、これら不純物の含有率は、熱膨張係数の増大を防止することができる点、2質量%以下であることが好ましい。

【0042】本発明で用いられるコーディエライト化原料は、コーディエライト結晶の理論組成となるように各成分を配合する為、上述したシリカ(SiO_2)源成分及びカオリン以外に、例えば、タルク等のマグネシア(MgO)源成分、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等のアルミナ(Al_2O_3)源成分等を配合する必要がある。

【0043】アルミナ(Al_2O_3)源成分としては、不純物が少ないという点で酸化アルミニウム、又は水酸化アルミニウムのいずれか一種又はこれら両方を含有するものが好ましく、中でも水酸化アルミニウムを含有するものが好ましい。

【0044】また、アルミナ(Al_2O_3)源原料の粒径は、熱膨張係数を低くすることができるとともに、前述したシリカ(SiO_2)源成分の粒径分布による孔径分布の制御を精密に行うことができる点で、水酸化アルミニウムの場合は1~10 μm が好ましく、酸化アルミニウムの場合は4~8 μm が好ましい。

【0045】また、アルミナ(Al_2O_3)源原料は、コーディエライト化原料中、水酸化アルミニウムは15~45質量%含有させることが好ましく、酸化アルミニウムは0~20質量%含有させることが好ましい。

【0046】マグネシア(MgO)源成分としては、例えば、タルク、マグネサイト等を挙げることができ、中でも、タルクが好ましい。タルクは、コーディエライト化原料中37~40質量%含有させることが好ましく、タルクの粒径は、熱膨張係数を低くする点から5~40 μm が好ましく、10~30 μm がより好ましい。

【0047】また、本発明に用いるタルク等のマグネシア(MgO)源成分は、不純物として Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 等を含有してもよい。

【0048】但し、 Fe_2O_3 の含有率は、マグネシア(MgO)源成分中、0.1~2.5質量%とするのが好ましい。この範囲の含有率であれば、熱膨張係数を低くくすことができるとともに、高い気孔率を得ることができる。

【0049】また、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O の含有率は、熱膨張係数を低くするという点から、マグネシア(MgO)源成分中、これら合計で0.35質量%以下とすることが好ましい。

【0050】本発明の製造方法では、更に気孔率を増大させることにより、捕集効率を向上させ、かつ圧力損失を低減することができる点で、コーディエライト化原料に、添加剤として、気孔を形成する為の造孔剤等を含有させることができが好ましい。

【0051】造孔剤としては、例えば、アクリル系マイクロカプセル等の発泡樹脂、グラファイト、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、又はポリエチレンテレフタレート等を挙げることができるが、中でも、アクリル系マイクロカプセル等の発泡済みの発泡樹脂が好ましい。

【0052】アクリル系マイクロカプセル等の発泡済みの発泡樹脂は、中空であることから少量で高気孔率のハニカムフィルターを得ることができ、焼成工程での造孔材の発熱を抑える事ができるため、造孔材を添加して高気孔率のハニカムフィルターとする場合でも、焼成工程での発熱が少なく、熱応力の発生を低減することができる。

【0053】もっとも、発泡樹脂を多量に添加すると、得られるハニカムフィルターの気孔率が極めて大きくなる反面、強度が低下して、キャニング等の際に、損傷し易くなるので、コーディエライト化原料100重量部に対して、1.0~4.0重量部含有させることが好ましく、1.5~3.0重量部含有させることがより好ましい。

【0054】本発明においては、必要に応じて、この他の添加剤を含有させることができ、例えば、バインダ一、媒液への分散を促進するための分散剤等を含有させ

てもよい。

【0055】また、バインダーとしては、例えば、ヒドロキシプロビルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニアルコール等を挙げることができ、分散剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を挙げることができる。なお、以上述べた各添加剤は、目的に応じて1種単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0056】本発明においては、コーディエライト化原料中の特定成分の含有率及び粒径を特定の範囲に制御すること以外について特に制限はなく、例えば、以下に示す製造工程でハニカムフィルターを製造することができる。

【0057】まず、上述したコーディエライト化原料100重量部に対して、バインダー3～5重量部、造孔剤2～40重量部、分散剤0.5～2重量部、水10～40重量部を投入後、混練し、可塑性とする。

【0058】次いで、可塑性原料の成形は、押出し成形法、射出成形法、プレス成形法、セラミックス原料を円柱状に成形後貫通孔を形成する方法等で行うことができ、中でも、連続成形が容易であるとともに、コーディエライト結晶を配向させて低熱膨張性にできる点で押出し成形法で行なうことが好ましい。

【0059】次いで、生成形体の乾燥は、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等で行なうことができ、中でも、全体を迅速かつ均一に乾燥することができる点で、熱風乾燥とマイクロ波乾燥又は誘電乾燥とを組み合わせた乾燥工程で行なうことが好ましい。

【0060】最後に、乾燥成形体の焼成は、乾燥成形体の大きさにもよるが、通常、1410～1440°Cの温度で、3～7時間焼成することができる。また、乾燥工程と焼成工程を連続して行ってもよい。

【0061】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0062】1. 評価方法

後述する実施例及び比較例で得られたハニカムフィルターについて以下に示す方法で評価を行った。

【0063】(1) 細孔分布、細孔の平均孔径

マイクロメリティックス社製の水銀圧入式ボロシメーターで細孔分布、平均孔径を測定した。

【0064】(2) 気孔率

コーディエライトの真比重を2.52g/ccとし、全細孔容積から、気孔率を計算した。

【0065】(3) 捕集効率

ストジェネレーターにより煤を発生させた排ガスを、

各実施例及び比較例で得られたハニカムフィルターに、一定時間(2分)通過させ、フィルター通過後排ガスに含まれる煤を濾紙で捕集し、煤の重量(W¹)を測定した。また、同じ時間、煤を発生させた排ガスを、フィルターを通過させずに濾紙で捕集し、煤の重量(W²)を測定した。次いで、得られた各重量(W¹)、(W²)を以下に示す式(1)に代入して捕集効率を求めた。

【0066】

【数1】 $(W^2 - W^1) / (W^2) \times 100 \cdots (1)$

10 【0067】(4) スート捕集圧損

まず、各実施例及び比較例で得られたハニカムフィルターの両端面に、内径φ130mmのリングを圧接し、このリングを介して、ストジェネレーターで発生させたスートを、ハニカムフィルターのφ130mmの範囲内に流入し、10gのスートを捕集させた。次いで、ハニカムフィルターがスートを捕集した状態で、2.27Nm³/minの空気を流し、フィルター前後の圧力差を測定して、スートを捕集した状態での圧力損失を評価した。

20 【0068】2. 実施例、及び比較例

実施例1

表1に示す平均粒径及び粒径分布のタルク(平均粒径: 20μm、粒径75μm以上の粉末: 4質量%)、溶融シリカB(平均粒径: 3.5μm、粒径75μm以上の粉末: 0.5質量%)、水酸化アルミニウム(平均粒径: 2μm、粒径75μm以上の粉末: 0質量%)を、表2に示すように、タルク3.7質量%、溶融シリカB1.9質量%、水酸化アルミニウム4.4質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調整した。

30 【0069】次いで、表2に示すように、このコーディエライト化原料100重量部に対して、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタート7重量部、ポリメタクリル酸メチル7重量部、ヒドロキシプロビルメチルセルロース4重量部、ラウリン酸カリ石鹼0.5重量部、水30重量部を投入、混練して可塑性とし、この可塑性の原料を、真空土練機でシリンドー状の坏土を成形し、押出し成形機に投入してハニカム状に成形した。

【0070】次いで、得られた成形体を、誘電乾燥の後、熱風乾燥で絶乾し、所定の寸法に両端面を切断した。

40 【0071】次いで、このハニカム状の乾燥体における貫通孔を、同様の組成のコーディエライト化原料からなるスラリーで、貫通孔が開口する両端面で互い違いに目封じした。

【0072】最後に、1420°C、4時間、焼成して、サイズ: φ144mm×L152mm、隔壁厚さ: 300μm、セル数: 300セル/inch²のハニカムフィルターを得た。

【0073】実施例2

50 実施例1において、溶融シリカB(平均粒径: 3.5μ

m、粒径75μm以上の粉末：0.5質量%）に代え、石英B（平均粒径：19μm、粒径75μm以上の粉末：0.3質量%）を混合したこと以外は、実施例1と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0074】比較例1

実施例1において、溶融シリカB（平均粒径：35μm、粒径75μm以上の粉末：0.5質量%）に代え、溶融シリカA（平均粒径：40μm、粒径75μm以上の粉末：6質量%）を混合したこと以外は、実施例1と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0075】実施例3

実施例1において、表1に示す平均粒径及び粒径分布のタルク（平均粒径：20μm、粒径75μm以上の粉末：4質量%）、カオリン（平均粒径：10μm、粒径75μm以上の粉末：2質量%）、石英D（平均粒径：5μm、粒径75μm以上の粉末：0.1質量%）、酸化アルミニウム（平均粒径：6μm、粒径75μm以上の粉末：0.2質量%）水酸化アルミニウム（平均粒径：2μm、粒径75μm以上の粉末：0質量%）を、表2に示すようにタルク40質量%、カオリン1質量%、石英D21質量%、酸化アルミニウム19質量%、水酸化アルミニウム19質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタート10重量部、ポリメタクリル酸メチル10重量部を添加したこと以外は、実施例1と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0076】実施例4

実施例1において、表1に示す平均粒径及び粒径分布のタルク（平均粒径：20μm、粒径75μm以上の粉末：4質量%）、カオリン（平均粒径：10μm、粒径75μm以上の粉末：2質量%）、石英B（平均粒径：19μm、粒径75μm以上の粉末：0.3質量%）、酸化アルミニウム（平均粒径：6μm、粒径75μm以上の粉末：0.2質量%）水酸化アルミニウム（平均粒径：2μm、粒径75μm以上の粉末：0質量%）を、表2に示すようにタルク40質量%、カオリン3質量%、石英B20質量%、酸化アルミニウム18質量%、水酸化アルミニウム19質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタート9重量部、ポリメタクリル酸メチル9重量部を添加したこと以外は、実施例1と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0077】実施例5

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19μm、粒径75μm以上の粉末：0.3質量%）に代え、石英D（平均粒径：5μm、粒

径75μm以上の粉末：0.1質量%）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト25重量部、ポリエチレンテレフタート5重量部、ポリメタクリル酸メチル10重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0078】実施例6

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19μm、粒径75μm以上の粉末：

10 0.3質量%）に代え、石英E（平均粒径：10μm、粒径75μm以上の粉末：0.1質量%）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタート4重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0079】実施例7

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19μm、粒径75μm以上の粉末：

20 0.3質量%）に代え、溶融シリカB（平均粒径：35μm、粒径75μm以上の粉末：0.5質量%）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタート3重量部、ポリメタクリル酸メチル9重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0080】実施例8

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19μm、粒径75μm以上の粉末：

30 0.3質量%）に代え、溶融シリカC（平均粒径：16μm、粒径75μm以上の粉末：1質量%）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト10重量部、ポリメタクリル酸メチル17重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0081】比較例2

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19μm、粒径75μm以上の粉末：

40 0.3質量%）に代え、石英A（平均粒径：20μm、粒径75μm以上の粉末：8質量%）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタート7重量部、ポリメタクリル酸メチル9重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0082】比較例3

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19μm、粒径75μm以上の粉末：

50 0.3質量%）に代え、石英C（平均粒径：5μm、粒

径75μm以上の粉末：3質量%）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート10重量部、ポリメタクリル酸メチル10重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0083】比較例4

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19μm、粒径75μm以上の粉末：0.3質量%）に代え、溶融シリカD（平均粒径：70μm、粒径75μm以上の粉末：39質量%）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート6重量部、ポリメタクリル酸メチル7重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0084】実施例9

実施例4において、表2に示すように、タルク40質量%、カオリン5質量%、石英B19質量%、酸化アルミニウム17質量%、水酸化アルミニウム19質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート7重量部、ポリメタクリル酸メチル7重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0085】実施例10

実施例4において、表2に示すように、タルク40質量%、カオリン10質量%、石英B17質量%、酸化アルミニウム16質量%、水酸化アルミニウム17質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト10重量部、ポリエチレンテレフタレート8重量部、ポリメタクリル酸メチル15重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0086】比較例5

実施例4において、表2に示すように、タルク40質量%、カオリン15質量%、石英B14質量%、酸化アルミニウム15質量%、水酸化アルミニウム16質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート4重量部、ポリメタクリル酸メチル9重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0087】比較例6

実施例4において、表2に示すように、タルク40質量%、カオリン19質量%、石英B12質量%、酸化アルミニウム14質量%、水酸化アルミニウム15質量%の

割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート4重量部、ポリメタクリル酸メチル7重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0088】実施例11

実施例10において、表2に示すように、コーディエライト化原料に、造孔剤として、グラファイト、ポリエチレンテレフタレート、及びポリメタクリル酸メチルを添加せずに、発泡樹脂であるアクリル系マイクロカプセル（商品名：F-50E、松本油脂製薬株式会社製）を、コーディエライト化原料100重量部に対して2.4重量部投入したこと以外は、実施例10と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0089】実施例12

実施例10において、表2に示すように、タルク40質量%、カオリン0質量%、石英D21質量%、酸化アルミニウム16質量%、水酸化アルミニウム23質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト10重量部、ポリエチレンテレフタレート5重量部、ポリメタクリル酸メチル5重量部、及び発泡樹脂であるアクリル系マイクロカプセル1.8重量部を添加したこと以外は、実施例10と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0090】実施例13

実施例10において、表2に示すように、タルク40質量%、カオリン5質量%、石英B19質量%、酸化アルミニウム17質量%、水酸化アルミニウム19質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、及び得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、及び発泡樹脂であるアクリル系マイクロカプセル2.8重量部を添加したこと以外は、実施例10と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0091】3. 評価

カオリン及びタルク以外のシリカ源成分が、粒径75μm以上の粉末1.0質量%以下の粒径分布を有する実施例1～13では、50μmを超える細孔の容積が、全体の細孔容積の10%以下に制御されているハニカムフィルターを得ることができ、このハニカムフィルターでは、8.5%以上と高い捕集効率を達成することができた。特に、カオリン及びタルク以外のシリカ源成分が、粒径75μm以上の粉末を、0.1質量%以下で含有する粒径分布を有する実施例3、5では、50μmを超える細孔の容積が、全体の細孔容積の2%以下に制御されているハニカムフィルターを得ることができ、このハニカムフィルターでは、9.4%以上と極めて高い捕集効率を達成することができた。

【0092】一方、カオリン及びタルク以外のシリカ源成分の粒径分布が、粒径75μm以上の粉末を、1.0質量%超過で含有する比較例1～4では、50μmを超える細孔の容積が、全体の細孔容積の10%を超えるハニカムフィルターが得られ、このハニカムフィルターでは、75%以下の低い捕集効率となってしまった。

【0093】また、カオリンの含有率が、1.0質量%以下である実施例1～13では、10μm未満の細孔容積が、全体の細孔容積の1.5%以下に制御されているハニカムフィルターを得ることができた。このフィルターに触媒を付けた場合、触媒による細孔の目詰まりが抑制され、煤捕集時の圧力損失が小さいものと推定される。

【0094】一方、カオリンの含有率が、1.0質量%を超える比較例5、6では、10μm未満の細孔容積が、全体の細孔容積の1.5%を超えるハニカムフィルターが得られた。このハニカムフィルターでは、触媒を付*

*けた場合、触媒による細孔の目詰まりにより圧力損失が大きいものと推定される。

【0095】また、コーディエライト化原料1.0重量部に対して、発泡剤を1.8～2.8重量部添加した実施例11～13では、気孔率が68～75%であるハニカムフィルターを得ることができ、このハニカムフィルターでは、91%以上と高い捕集効率を達成することができ、しかも、捕集圧損が、8.5(KPa)以下とスタート捕集状態での圧力損失が小さかった。

【0096】なお、実施例12において、発泡樹脂の添加量を3.2重量部に変更してハニカムフィルターを製造したところ、気孔率80%のハニカムフィルターが得られたものの、構造強度の点で、必ずしも充分なものではなかった。

【0097】

【表1】

コーディライト化原料成分	平均粒径 (μm)	粒径75μm以上の 粉末含有率(質量%)
タルク	20	4
カオリン	10	2
石英A	20	8
石英B	19	0.3
石英C	5	3
石英D	5	0.1
石英E	10	0.1
溶融シリカA	40	6
溶融シリカB	35	0.5
溶融シリカC	16	1
溶融シリカD	70	39
酸化アルミニウム	6	0.2
水酸化アルミニウム	2	0

【0098】

【表2】

No.	コードエライト化原料			造孔剤		
	タルク (質量%)	カオリン (質量%)	シリカ源成分 成分	含有率(質量%)	酸化アルミニウム (質量%)	水酸化アルミニウム (質量%)
実施例1	37	0	溶融シリカB	19	0	44
実施例2	37	0	石英B	19	0	44
実施例3	40	1	石英D	21	19	19
実施例4	40	3	石英B	20	18	19
実施例5	40	3	石英D	20	18	19
実施例6	40	3	石英E	20	18	19
実施例7	40	3	溶融シリカB	20	18	19
実施例8	40	3	溶融シリカC	20	18	19
実施例9	40	5	石英B	19	17	19
実施例10	40	10	石英B	17	16	17
実施例11	40	10	石英B	17	16	17
実施例12	40	0	石英D	21	16	23
実施例13	40	5	石英B	19	17	18
比較例1	37	0	溶融シリカA	19	0	44
比較例2	40	3	石英A	20	18	19
比較例3	40	3	石英C	20	18	19
比較例4	40	3	溶融シリカD	20	18	19
比較例5	40	15	石英B	14	15	16
比較例6	40	19	石英B	12	14	15

*1 PET:ポリエチレンテフラーート

*2 PMM:ポリメタクリル酸メチル

*3 発泡樹脂:アクリル系マイクロカーフセル

No.	気孔率 (%)	細孔分布(%)			平均細孔径 (μm)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	捕集圧損 (kPa)	捕集効率 (%)
		~10 μm	10~50 μm	50 μm ~				
実施例1	60	2	89	9	26	0.6	9.4	86
実施例2	62	2	91	7	22	0.7	8.9	88
実施例3	65	5	93	2	17	0.6	8.7	94
実施例4	63	5	88	7	21	0.7	9.0	87
実施例5	65	10	88	2	16	0.6	8.5	95
実施例6	54	7	90	3	19	0.6	10.4	93
実施例7	58	7	85	8	23	0.6	9.9	87
実施例8	55	13	77	10	20	0.5	10.2	85
実施例9	61	8	86	6	20	0.7	9.1	89
実施例10	59	15	80	5	19	0.7	9.2	90
実施例11	68	15	75	10	21	0.9	8.5	91
実施例12	72	12	82	6	18	0.9	7.8	98
実施例13	75	8	82	10	25	1.0	7.4	96
比較例1	60	2	83	15	28	0.6	9.4	71
比較例2	62	4	79	17	22	0.7	9.1	68
比較例3	65	11	77	12	17	0.6	8.7	75
比較例4	57	5	57	38	33	0.7	10.1	48
比較例5	58	19	75	6	19	0.7	9.7	90
比較例6	56	24	70	7	17	0.7	10.2	88

【0100】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法によれば、バテキュレート等の捕集効率が高く、かつ細孔の目詰まりによる圧力損失の増大を防止することができ、特に、近年の

高圧燃料噴射、コモンレール等を採用したディーゼルエンジンに対応してこれらの特性を発揮することができる多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号 テーマコード (参考)
F 01 N 3/02 3 0 1 C 04 B 35/16 A

(72)発明者 末信 宏之 F ターム(参考) 3G090 AA02 BA01 CA03
愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 56 号 日 4D019 AA01 BA05 BB06 BC11 BC12
本碍子株式会社内 BD01 CA01
4G019 FA01 FA12 FA13 GA01
4G030 AA07 AA36 AA37 BA32 CA01
CA10 GA11 HA05 HA08

整理番号 WP04839
発送番号 781974
発送日 平成20年12月24日

拒絶理由通知書

特許出願の番号	特願2004-248689
起案日	平成20年12月17日
特許庁審査官	永田 史泰 3029 4T00
特許出願人代理人	渡邊 一平 様
適用条文	第29条第1項、第29条第2項、第36条、第37条

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものです。これについて意見がありましたら、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出してください。

理 由

1. この出願は、下記の点で特許法第37条に規定する要件を満たしていない。
2. この出願は、特許請求の範囲の記載が下記の点で、特許法第36条第6項第2号に規定する要件を満たしていない。
3. この出願は、発明の詳細な説明の記載について下記の点で、特許法第36条第4項第1号に規定する要件を満たしていない。
4. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前に日本国内又は外国において、頒布された下記の刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明であるから、特許法第29条第1項第3号に該当し、特許を受けることができない。
5. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記の刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

理由 1

文献1は、出願人も先行技術文献として提示するものであるが、その比較例には、未焼成のコーチェライトセラミックス乾燥成形体を粉碎、篩い分けし、粒径範囲が0.2-0.5mmないし0.5-1.0mmの再生原料を用いてハニカム状のコーチェライトセラミック体を製造したことが開示されている。

よって、請求項1に係る本願発明と請求項2-6に係る本願発明との間に、同一の又は対応する特別な技術的特徴を見出すことができない。

ただし、請求項2-5に係る本願発明については、審査基準に基づき、例外的に発明の单一性の要件を問わないこととする（「特許・実用新案 審査基準」第一部第2章4.2を参照）。

以上のように、請求項1に係る本願発明と請求項6に係る本願発明とは、発明の单一性の要件を満たす一群の発明に該当しないから、この出願は特許法第37条に規定する要件を満たさない。

なお、この出願は特許法第37条の規定に違反しているので、請求項6に係る本願発明については特許法第37条以外の要件についての審査を行っていない。

理由2, 3

[1] 本願発明は、平均粒子径が100-1000μmで、粒径1400μm以上の粗粒及び粒径45μmの微粒が特定の重量比以下である再生原料を用いる点に特徴を有する。

しかしながら、上記理由1でも説示したとおり、文献1には、比較例ではあるものの、未焼成のコーチェライトセラミックス乾燥成形体を粉碎、篩い分けし、粒径範囲が0.2-0.5mmないし0.5-1.0mmの再生原料を用いてハニカム状のコーチェライトセラミック体を製造したことが開示されている。

すなわち、本願発明は、先行技術文献（文献1）に比較例として開示されているものをも包含しており、当業者は、本願発明と従来公知の技術水準との関係を理解することができない。

したがって、上記のとおり従来公知の技術を包含する本願発明は、その技術的意義が当業者に不明瞭であり、また、同様の理由により、本願の発明の詳細な説明は、本願発明の技術的意義が当業者に理解できるように記載されているとはいえない。

[2] 本願発明における、「平均粒子径2800μm以上の粒子」及び「平均粒子径45μm以下の粒子」の「平均」は削除するべきである。

理由4；請求項1-4；引用文献1

理由5；請求項1-5；引用文献1-3

備考

上記理由2, 3において説示したとおり、文献1に記載のコーチェライトセラミック体の製造方法、及び該製造方法によって製造されたコーチェライトセラミック体は、上記請求項に係る本願発明と同一である。

請求項5について、コーチェライトセラミックハニカム体の貫通孔を互い違いに目封じして排気ガス中の微粒子を除去するハニカムフィルターとすることは、たとえば文献2, 3にも記載のとおり当業者に周知である。

理由4, 5；請求項1, 4, 5；引用文献2

備考

文献2には、コーチェライトセラミックハニカムフィルターの製造におけるコ

拒絶理由通知書

一ジエライト原料として、粒径の中央値が 10 – 50 μm の範囲にある「再利用コーディライト粉末(Reuse cordierite powder)」を用いることが記載されており（特に、【0026】、実施例）、該再利用コーディライト粉末の平均粒径については具体的に開示されていないものの、上記請求項に係る本願発明と実質的な差異が見出せない。

引 用 文 献 等 一 覧

1. 特開2000-302533号公報
2. 国際公開第03/051488号
3. 特開2002-219319号公報

上記のとおり、請求項6に係る本願発明については、单一性の要件以外の要件についての審査を行っていないが、下記の点を付言する。

上記拒絶理由にて引用した文献3（特開2002-219319号公報）には、細孔分布を制御したコーディライトを主結晶相とする多孔質ハニカムフィルターが開示されている。

上記文献3に記載の発明は再生原料を用いるものではないが、最終生成物であるハニカム構造体については物としての差異が見出せない。

この拒絶理由に対応する際には、上記の第37条違反の拒絶理由の指摘内容とともに、上記の点を考慮されたい。

先行技術文献調査結果の記録

- ・調査した分野 IPC C04B35/00-35/84
B28B3/20-3/26

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせ、
または面接のご希望がございましたら下記までご連絡ください。

特許審査第三部 無機化学（セラミックス）
永田 史泰 TEL.03-3581-1101（内線：3465） FAX.03-3580-6905